

**ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING MAGNETIC TONER**

**Publication number:** JP11295925

**Publication date:** 1999-10-29

**Inventor:** NAKAMURA MINORU; KUROSE KATSUNOBU;  
YASUNO MASAHIRO; TSUTSUI CHIKARA; FUKUDA  
HIROYUKI

**Applicant:** MINOLTA CO LTD

**Classification:**

- international: **G03G9/08; G03G9/083; G03G9/08; G03G9/083; (IPC1-7): G03G9/083; G03G9/08**

- European:

**Application number:** JP19980104502 19980415

**Priority number(s):** JP19980104502 19980415

**Report a data error here**

**Abstract of JP11295925**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic latent image developing magnetic toner which does not cause selective development or photoreceptor fog not only in a slow developing area but in a fast developing area, which can form a thin layer in a good state and which has excellent durability.

**SOLUTION:** This toner has  $\geq 0.950$  average circular degree with  $\leq 0.044$  standard deviation of the circular degree, the surface state satisfying the formula of  $D/d50 \geq 0.20$  (wherein  $D = 6/(\rho \cdot S)$ ), and  $\leq 6 \text{ g/cm}^2$  adhesion stress at  $1 \text{ kg/cm}^2$  compression. In the formula, D is the calculated particle size ( $\mu\text{m}$ ) of the toner particles derived from the BET specific surface area when the toner particle is assumed as a sphere, d50 is the particle size ( $\mu\text{m}$ ) corresponding to 50% amt. of particles in the relative weight distribution of particle size,  $\rho$  is the real density ( $\text{g/cm}^3$ ), and S is the BET specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Family list****1** family member for: **JP11295925**

Derived from 1 application

[Back to JP1129](#)**1 ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING MAGNETIC TONER****Inventor:** NAKAMURA MINORU; KUROSE  
KATSUNOBU; (+3)**Applicant:** MINOLTA CO LTD**EC:****IPC:** G03G9/08; G03G9/083; G03G9/08 (+3)**Publication info:** **JP11295925 A** - 1999-10-29

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平11-295925

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

G 0 3 G

9/083

識別記号

F I

G 0 3 G

9/08

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平10-104502

(22) 出願日

平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 中村 稔

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 黒瀬 克彦

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 井理士 青山 傑

(外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用磁性トナー

(57) 【要約】

【課題】 低速領域だけでなく、高速領域においても、選択現像や感光体カブリが起こらず、薄層形成が良好に行われ得る、耐久性に優れた静電潜像現像用磁性トナーを提供すること。

【解決手段】 平均円形度が0.950以上、円形度の標準偏差が0.044以下であり、表面性状が以下の条件式： $D/d50 \geq 0.20$ （但し  $D = 6 / (\rho \cdot S)$ ）（式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径（ $\mu m$ ）；d50は粒径別相対重量分布の50%相当粒径（ $\mu m$ ）； $\rho$ は真密度（ $g/cm^3$ ）；SはBET比表面積（ $m^2/g$ ）をそれぞれ表す。）を満たし、1kg/cm<sup>2</sup>圧縮時の付着応力が6g/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均円形度が0.950以上、円形度の  
 $D/d50 \geq 0.20$  但し

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径( $\mu\text{m}$ )；d50は粒径相対重量分布の50%相当粒径( $\mu\text{m}$ )； $\rho$ は真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )；SはBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ表す。)を満たし、 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用トナー、詳しくは磁性感現像方式に用いられる静電潜像現像用磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電子写真の分野では、1成分現像方式と2成分現像方式が知られているが、1成分現像方式において現像剤はキャリアを必要としないため、当該方式を採用した画像形成装置は小型化が可能であることから、1成分現像方式がよく採用されている。1成分現像方式とは、現像スリーブとトナー規制ブレードとの圧接間隙をトナーに通過させることによりトナーを帯電させつつ、スリーブ上にトナー薄層を形成し、当該トナー薄層をもって像担持体上の静電潜像を現像する方式である。しかしながら、1成分現像方式においては、上記のようにトナーの帯電およびトナー薄層の形成は現像スリーブとトナー規制ブレードとの圧接間隙をトナーに通過させることにより行われるため、トナーに大きなストレスがかかることから、当該ストレスによって後処理剤がトナーに埋没されたり、トナーに割れが起こって小径成分が発生したり、規制ブレードにトナー固着が起こったり、トナー薄層の形成が良好に行われず帯電不良が

$D/d50 \geq 0.20$  但し

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径( $\mu\text{m}$ )；d50は粒径相対重量分布の50%相当粒径( $\mu\text{m}$ )； $\rho$ は真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )；SはBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ表す。)を満たし、 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする静電潜像現像用磁性トナーに関する。

【0007】本発明のトナーにおいては、1個1個のトナー粒子を球形化し、その形状のばらつきを低減することにより良好なトナー流動性を確保し、また、 $D/d50$ を規定して表面平滑性を高めることにより粒子の割れを抑制して粒子強度を高め、さらに付着応力を低減することによりトナー粒子同士の凝集を抑制することができる。このため、良好なトナーの流動性が確保され、トナー薄層形成能が向上することから、画像形成速度が高速領域であっても選択現像や感光体カブリが起こらず、良

標準偏差が0.044以下であり、表面性状が以下の条件式【1】：

$$D=6/(\rho \cdot S) \quad [1]$$

起こることに起因して、現像スリーブ上にトナー成分融着によるフィルミングが発生したり、感光体上にカブリが発生するという問題が生じていた。さらには、特定の粒径・帯電量のトナーから先に消費されていく選択現像という現象が生じて問題となっていた。

【0003】このような問題を解決するために、トナー粒子を球形化する技術が検討されている。トナーを球形化することによって、上記ストレスを緩和しようとするものである。具体的には、懸濁重合法や乳化重合法等の湿式法によって球形トナーを製造する技術(特開平1-257857号公報)や粉砕トナーを熱処理することによってトナーを球形化する技術(特開平4-27897号公報および特開平6-317928号公報)が報告されている。しかしながら、このような技術によっても上記問題を完全に解決することはできない。

【0004】一方、このような状況の中、当該分野では、画像形成の高速化が望まれているが、上記問題を解決しつつ、高速化を達成することは未だなされていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、低速領域だけでなく、高速領域においても、選択現像や感光体カブリが起らず、薄層形成が良好に行われ得る、耐久性に優れた静電潜像現像用磁性トナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均円形度が0.950以上、円形度の標準偏差が0.044以下であり、表面性状が以下の条件式【1】：

$$D=6/(\rho \cdot S) \quad [1]$$

好な画像を提供することができると考えられる。また、本発明のトナーは形状の揃った球形形状を有するため、帯電の立ち上がり特性が向上し、帯電量分布のシャープ化が達成できることから、帯電不良によるカブリ等のノイズも少なく、画像品位の向上が図れる。さらには、選択現像等の現象(特定の粒径・帯電量のトナーから先に消費されていく現象)等が発生せず、印刷時においても安定的なトナー品質が確保できる。

【0008】本発明のトナーは、平均円形度が0.950以上、好ましくは0.95以上であり、円形度の標準偏差が0.044以下、好ましくは0.040以下である。平均円形度が0.950未満になったり、円形度標準偏差が0.044を越えると、流動性の悪化に伴いトナーの薄層形成能が低下し、選択現像や感光体カブリが起こり易く、また、規定の付着応力の確保が困難になる。

【0009】本明細書中、平均円形度とは次式:

【数1】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周長}}{\text{粒子投影面積の周長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周長」および「粒子投影面積の周長」はフロー式粒子係分析装置 (FPIA-1000またはFPIA-2000; 東亞医用電子株式会社製) を用いて水分散系で測定を行って得られる値をもって示している。1に近い程、真円に近いことを示している。このように平均円形度は、「粒子の投影面積に等しい円の周長」および「粒子投影面積の周長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹

$D/d50 \geq 0.20$  但し

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径( $\mu\text{m}$ );  $d50$ は粒径別相対重量分布の50%相当粒径( $\mu\text{m}$ );  $\rho$ は真密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); SはBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ表す。)を満たしている。好ましくは $D/d50$ は0.22以上である。この $D/d50$ は、トナー粒子表面あるいは内部に細孔の存否を示す指標であり、上記値を有するトナーであれば、細孔部を中心にしてトナーが割れたり、凹部に外添剤として加えられる流動化剤であるシリカ等が埋め込まれたり、また凸部が削られて微粉が発生するなどの不都合が生じない。一方、当該値が0.20未満であると、トナーの割れや外添剤の埋め込みによる流動性の低下に伴ってトナー薄層形成能が低下する。

【0012】ここでBET比表面積は、フローソープ2300型(島津製作所社製)で測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということの意味しな

ない。【0013】粒径別相対重量分布の50%相当粒径( $d50$ )は、コールタルムサイズ(コールタカウタ社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということの意味しな

ない。【0014】真密度( $\rho$ )は、空気比較式比重計(ベッグマン社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということの意味しな

ない。【0015】さらに本発明のトナーは $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である。 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ を超えると現像時にトナー規制ブレードにおいて固着が発生し、現像スリーブ上にトナー薄層が良好に形成されず、画像品質が低下したり、転写部においてトナー粒子同士が凝集が生じ、複写画像上に中抜けが発生し易くなる。

【0016】トナーの付着応力とは、粉体層の圧縮引

凸状態を正確に反映する指標となる。また、平均円形度はトナー粒子3000個の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高い。なお、本明細書中において、平均円形度は上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、原理的に式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。

【0010】円形度の標準偏差は円形度分布における標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子係分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナー粒子形状がそろっていることを意味する。

【0011】また、本発明のトナーは表面性状が以下の条件式【1】:

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [1]$$

張特性計測装置(アグロボット:ホソカワミクロン社製)を用い、下記条件下で下2分割の円筒セル(深さ40mm)内に一定量の粉体を充填し、粉体を $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で保持した後、上部セルを持ち上げ粉体層が破断されたときの最大引張応力( $\text{g}/\text{cm}^2$ )をいう。

【0017】測定条件:

サンプル量:圧縮時において $10\text{cm}^3$ になるよう調整  
環境温度:23℃

湿度:50%

セル内径:25mm

セル温度:25℃

バネ線径:1.0mm

圧縮速度:0.1mm/sec

圧縮応力:1kg/cm<sup>2</sup>

圧縮保持時間:60秒

引張速度:0.4mm/sec

【0018】なお、付着応力は、上記と同様の原理法則によって求められるのであれば、特に上記機種で測定されなければならないということの意味しな

ない。【0019】本発明のトナーは、少なくともバインダー樹脂、および着色剤から構成されている。

【0020】バインダー樹脂としては、トナー構成用バインダー樹脂として使用される熱可塑性樹脂を用いることができるが、本発明においては、ガラス転移点が50~70℃、軟化点が80~160℃、数平均分子量が1000~30000および重量平均分子量/数平均分子量が2~100である樹脂を用いることが好ましい。

【0021】トナーバインダー樹脂成分としては、より好ましくは、上記特性を有し、酸値2~50KOHmg/g、好ましくは3~30KOHmg/gのポリエステル系樹脂を使用する。このような樹脂を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や荷電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帯電量を有するトナーとすることができる。酸値が

2 KOH/gより小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が5 KOH/gより大きくなると環境変動、特に温度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる。

【0022】ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【0023】多価アルコール成分のうち2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0024】3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-アブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-アブタントリオール、トリメチロエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0025】また、多価カルボン酸成分のうち2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テラフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクタデシルコハク酸、イソオクタデシルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【0026】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-アブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ

-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8-オクタテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール-量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0027】また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、これら両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびスチレン系樹脂を得るラジカル重合反応と並行して行わせて得られた樹脂も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0028】ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

【0029】またビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ -クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $n$ -ペンチル、メタクリル酸 $n$ -ヘキシル、メタクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸 $n$ -デシル、メタクリル酸 $n$ -ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $n$ -ペンチル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸 $n$ -デシル、アクリル酸 $n$ -ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニル

エチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシド等の過酸化化合物系重合開始剤等が挙げられる。

【0030】本発明において、定着性を向上させ、かつ耐オフセット性を向上させるため、ポリエステル系樹脂として軟化点の異なる2種類のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。定着性を向上させるために軟化点が95～120℃の第1ポリエステル系樹脂を使用し、耐オフセット性を向上させるために軟化点が130～160℃の第2ポリエステル系樹脂を使用する。この場合に第1ポリエステル系樹脂の軟化点が130℃より低く、耐オフセット性が低下したりドットの再現性が低下し、120℃より高いと定着性向上の効果が不十分となる。また第2ポリエステル系樹脂の軟化点が130℃より低いと耐オフセット性向上の効果が不十分となり、160℃より高くなると定着性が低下する。このような観点からより好ましい第1ポリエステル系樹脂の軟化点は100～115℃で、第2ポリエステル系樹脂の軟化点は135～155℃である。また第1および第2ポリエステル系樹脂のガラス転移点は50～75℃、好ましくは55～70℃とすること望ましい。これはガラス転移点が高いとトナーの耐熱性が不十分となり、また高すぎると製造時の粉砕性が低下し生産効率が低くなるためである。

【0031】第1ポリエステル系樹脂としては、上述した多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重合させて得られたポリエステル樹脂、特に多価アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分とし、多価カルボン酸成分としてテフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、ペンセントリカルボン酸のみからなる群より選択される少なくとも1種を主成分として用いて得られたポリエステル樹脂が好ましい。

【0032】また、第2ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応する両反応性モノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られたポリエステル系樹脂がワックスの分散性、トナーの強粘性、定着性、耐オフセット性を向上させる観点から好ましい。第2ポリエステル系樹脂中のビニル系樹脂の含有量は5～

40重量%、好ましくは10～35重量%とする。これはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとトナーの定着強度が低下し、40重量%を超えると耐オフセット性やトナーの強粘性の低下、負の帯電レベルの低下等が生じ易くなる。また、トナーにワックスを含有させた場合にはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとポリエチレンワックスの分散性が低下し、40重量%を超えるとポリプロピレンワックスの分散性が低下する傾向がある。

【0033】第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂との重量比は7:3～2:8、好ましくは6:4～3:7とすることが好ましい。第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂とをこのような範囲で使用するにより、トナーとして定着時のつぶれによる広がりが小さくドット再現性に優れており、さらに低温度定着性に優れ低速および高速の画像形成装置においても優れた定着性を確保することができる。また、両面画像形成時(定着機を2度通過時)にも優れたドット再現性を維持することができる。第1ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、低温度定着性が不十分となり幅広い定着性を確保できなくなる。また、第2ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、耐オフセット性が低下するとともに定着時のトナーのつぶれが大きくなりドット再現性が低下する傾向がある。

【0034】その他、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ系樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの縮重合物が好適に使用できる。例えば、エポミックR362、R364、R365、R367、R369(以上三井石油化学工業社製)、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017(以上東都化成社製)、エピコート1002、1004、1007(以上シエラ化学社製)等、市販のものも使用できる。

【0035】なお、本発明において樹脂の軟化点はフローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧2.0kg/cm<sup>2</sup>、昇温速度6℃/minの条件下で1cm<sup>2</sup>の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、1.0mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20～120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。酸価は、1.0mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。また分子量(数平均分子量、重量平均分子量)はゲルパーミ

エーシクロマトグラフィー(GPC)によりスチレン換算により算出した値を示している。

【0036】さらに、本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるためにワックスを含有させてもよい。このようなワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サザールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる場合は、その含有量をバインダー樹脂100重量部に対して0.5〜5重量部とすることがフィルムング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0037】なお、耐オフセット性向上の観点からポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性(自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像にじみや汚れ等の画質低下を起こす現象)を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における溶融粘度が50〜300cP、軟化点が130〜160℃および酸価が1〜20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における溶融粘度が1000〜8000cPおよび軟化点が130〜150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記溶融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。特にポリエステル樹脂をバインダー樹脂として使用する場合には、酸化型ワックスを使用することが好ましい。

【0038】酸化型ワックスとしては、ポリオレフィン系の酸化型ワックス、カルナバワックス、モンタワックス、ライスワックス、フィッシャー・トロプシュワックスが挙げられる。

【0039】ポリオレフィン系ワックスであるポリプロピレンワックスとしては、低分子量のポリプロピレンは硬度が小さい為、トナーの流動性を低下させる欠点を持っており、この欠点を改良する為に、カルボン酸または酸無水物で変性したものが好ましい。特に、低分子量ポリプロピレン系樹脂を(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーで変成した変成ポリプロピレン樹脂が好適に使用できる。該変性ポリプロピレンは、例えばポリプロピレン系樹脂に(メタ)アクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸モノマーを過酸化物触媒存在下もしくは無触媒下でグラフトあるいは付加反応することにより得られる。変性ポリ

プロピレンを使用する場合には、酸価が0.5〜30KOHmg/g好ましくは1〜20KOHmg/gである。

【0040】上記酸化型ポリプロピレンワックスとしては、市販されているものでは、三洋化成工業社製のビスコール200TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール100TS(軟化点140℃、酸価3.5)、ビスコール110TS(軟化点140℃、酸価3.5)等が使用できる。

【0041】酸化型ポリエチレンとして市販されているものでは、三洋化成工業社製のサンワックスE300(軟化点103.5℃、酸価2.2)、サンワックスE250P(軟化点103.5℃、酸価1.9.5)、三井石油化学工業社製のハイワックス4053E(軟化点145℃、酸価2.5)、405MP(軟化点128℃、酸価1.0)、310MP(軟化点122℃、酸価1.0)、320MP(軟化点114℃、酸価1.0)、210MP(軟化点118℃、酸価1.0)、220MP(軟化点113℃、酸価1.0)、220MP(軟化点113℃、酸価1.0)、4051E(軟化点120℃、酸価1.2)、4052E(軟化点115℃、酸価2.0)、4202E(軟化点107℃、酸価1.7)、2203A(軟化点111℃、酸価3.0)等が使用できる。

【0042】カルナバワックスを使用する場合は、微結晶のものが良く、酸価が0.5〜10KOHmg/g好ましくは1〜6KOHmg/gのものである。

【0043】モンタワックスは、一般的に鉱物より精製されたモンタン系エステルワックスを指しカルナバワックス同様微結晶であり、酸価が1〜20好ましくは3〜15である。

【0044】ライスワックスは米ぬかワックスを空気酸化したものであり、酸価が5〜30KOHmg/gであることが好ましい。

【0045】フィッシャー・トロプシュワックスは、石炭より合成石油を炭化水素合成法により製造する際、副生するワックスで例えばサザール社製の商品名「サザールワックス」として市販されているものである。またこれとは別に天然ガスを出発原料とするフィッシャー・トロプシュワックスも低分子量成分が少なくトナーに用いた場合の耐熱性に優れる為、好適に使用できる。

【0046】フィッシャー・トロプシュワックスの酸価としては、0.5〜30KOHmg/gの物が使用でき、サザールワックスの中では、特に酸価が3〜30KOHmg/gを有する酸化タイプのもの(商品名、サザールワックスA1、A2等)が好適に使用できる。また、上記溶融粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの溶融粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。



【0047】また、着色剤としては、公知の顔料及び染料が使用される。例えば、各種カーボンブラック、活性炭、チタンブラック等、従来から黒トナーに着色剤として含有されるいかなるものも使用可能である。これら着色剤の添加量としてはバインダー樹脂100重量部に対して2~10重量部が好適である。

【0048】本発明のトナーには、磁性体が含まれる。このような磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄等、公知の磁性体微粒子が使用可能である。磁性粒子の平均粒径は製造時における分散性を得る意味において、好ましくは1 $\mu$ m以下、特に0.5 $\mu$ m以下が好ましい。これら磁性体は、着色剤の一部または全部と置き換えて用いることができるが、添加量としてはバインダー樹脂100重量部に対して20重量部から60重量部が好ましい。添加量が20重量部以下では、トナー飛散が増加する傾向にあり、60重量部を超えるとトナー帯電量が安定的に確保できず、画像品質の低下を引き起こす。

【0049】本発明のトナーには、目的に応じて帯電制御剤や上記ワックス等の添加剤を接着樹脂中に添加して用いることができる。例えば、帯電制御剤としては、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第4級アクニウム塩、ニグロシン等のアジソン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。

【0050】さらに、本発明のトナーは、トナー粒子を調整した後の流動性調整剤として各種有機/無機微粒子を添加することが好ましい。無機の微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種窒化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、炭化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属炭酸塩、滑石、ペントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独であるいは組み合わせる用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル、シリコーンワックス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーン

ンオイル、さらにアミノ基や第4級アルミニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理されていることが好ましい。

【0051】有機微粒子としては乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【0052】チタン酸金属塩等の比較的大径の無機微粒子ならびに各種有機微粒子は、疎水化処理をしなくても良い。これら流動化剤の添加量はトナー粒子100重量部に対して、0.1~5重量部、好ましくは、0.5~3重量部が好適であるが、トナー粒子製造時に既に流動化剤が添加されている場合、例えば、後述するように熱処理前に流動化剤が添加されている場合は、熱処理前と熱処理後で適宜添加量を調整して使用することが好ましい。

【0053】本発明のトナーは、前記の物性を制御することができる方法であれば、いかなる方法によって製造されてもよいが、本発明においては上記したバインダー樹脂、着色剤、其他所望の添加剤を、従来方法で混合、混練、粉砕、分級し、所望の粒径を有するトナー母粒子を得、得られた粒子を瞬間的加熱処理することが好ましい。以下、トナー母粒子の製造方法として混練-粉砕法を採用する場合について説明するが、本発明においては、従来から公知の乳化成造粒法、乳化重合法、懸濁重合法等の湿式法を採用してトナー母粒子を得、得られた粒子を瞬間的加熱処理してもよい。

【0054】瞬間的加熱処理前のトナー母粒子の体積平均粒径としては4~10 $\mu$ m、好ましくは5~9 $\mu$ mであり、また、体積平均粒径の2倍(2D)以上の粒径の含有割合は0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、体積平均粒径の1/3(D/3)以下の粒径の含有割合は5重量%以下、好ましくは4重量%以下であることが望ましい。この段階で得られる粒子は瞬間加熱処理された後でも、その粒径分布はほとんど変わらない。

【0055】分級工程は、本発明での瞬間加熱処理を施した後、行っても良い。この際、粉砕工程で使用する粉砕装置として被粉砕粒子を球形化できる粉砕装置を用いることにより、この後で処理する瞬間的加熱処理の制御が行いやすくなる為好ましい。このような装置として、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロシステム(川崎重工業社製)等を用いることができる。また、分級工程で使用する分級装置として被処理粒子を球形化できる分級装置を用いることにより、円形度等の制御が容易になる。このような分級装置としてティープレックス型分級機(ホソカワミクロン社製)等を用いることができる。

【0056】また、本発明において好ましく行われる瞬間的加熱処理と組み合わせて各種現像剤の表面改質装置における各種処理と組み合わせても良い。これら表面改質装置としては、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリアトロンコスモシステム(川崎重工業社製)、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)等の乾式メカノミカル法を応用した表面改質装置、ディスパークコート(旧清エンジニアリング社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)の湿式コーティング法を応用した表面改質装置を適宜、組み合わせて使用できる。

【0057】本発明においては、瞬間的加熱処理を施すことにより、混練-粉砕法で得られたトナー母粒子の形状を球状でかつ均一な形状に制御し、さらには、トナー表面の平滑性を上げ、付着応力を低減することができる。また、当該加熱処理によってトナー粒子表面に露出している磁性体が、トナーバインダー樹脂表面の溶融に伴って埋め込まれ、さらには遊離しているトナー微粉が上記露出磁性体に固定化されるため、磁性トナーであっても、表面平滑性の高いトナーを提供することができる。このことにより、薄層形成能、転写性、帯電の均一性ならびに画像性能に優れ、また、現像剤中の特定の粒径・形状成分、また、特定の帯電量を有するトナーが先に消費されるといった選択的現像や感光体カブリが起こらず、長期にわたって安定した画像性能を達成することができるトナーを提供できる。

【0058】また、本発明においてなるトナーは、近年要求の高い、高画質、低消費(色材充満型)、省エネルギー定着方式に適した低軟化点のバインダー樹脂を主成分とし、色材部を充満した小粒径トナーにおいても、トナー担持体(キャリア、現像スリーブ、現像ローラー等)、感光体、転写部材に対する付着性が適正化され、移動性に優れる。さらに、流動性に優れ、帯電の均一性が向上され、長期にわたって安定した耐久特性を有する。また、本発明の磁性トナーにおいては、このような瞬間的加熱処理を施すことにより、磁性粒子のバインダー樹脂が溶融されて球状化され、表面に露出している磁性粉がなくなるとともに遊離の微粉が磁性粒子表面に固定化される。

【0059】従来、熱による表面改質を行う例は知られているが、熱風流が循環している中に現像剤を供給してなるものが多い。これでは、現像剤同士が凝集しやすく、処理した後の形状がバラツキが大きくなる。また、熱風流中に現像剤粒子を分散供給させることにより、現像剤粒子の表面を溶融させ、瞬時に現像剤粒子を球状化処理する方法が知られている。さらに、現像剤粒子の熱風中での分散状態を向上させる目的で予め、疎水性シリカ等で表面処理しておくことも知られている。しかし

ながら、これらの方法を持っても、現像剤特性を飛躍的に向上させるべく、前記の球形度とその均一性、表面性状ならびに付着応力を達成することは困難であった。

【0060】本発明において瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより、トナーを熱により表面改質することがより好ましい。本発明において規定する上記物性を容易に制御することができるためである。

【0061】本発明において瞬間的加熱処理を行うに際して好ましい装置の概略構成図を図1および図2を用いて説明する。図1に示す如く、熱風発生装置101にて調整された高温高圧エア(熱風)は導入管102を経て熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、トナー粒子105は定量供給器104から所定量の加圧エアによって導入管102を経て搬送され、前記熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射室107へ送り込まれる。

【0062】試料噴射室107は、図2に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル103が等間隔に配置されている。試料噴射室107へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室107で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアの圧力によって複数の試料噴射ノズル103から熱風流中へ噴射される。

【0063】この場合、試料噴射ノズル103の噴出流が熱風流を横切ることがないよう試料噴射ノズル103に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的には、トナー噴出流が熱風流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風流の中心領域の流れ方向とのなす角度が $20 \sim 40^\circ$ 、好ましくは $25 \sim 35^\circ$ が好ましい。 $40^\circ$ よりも広いとトナー噴出流が熱風流を横切るように噴射することになり、他のノズルから噴射されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、一方、 $20^\circ$ よりも狭いと熱風中に取り込まれないトナー粒子が発生し、トナー粒子の形状が不均一となる。

【0064】また、試料噴射ノズル103は複数本必要であり、少なくとも3本以上、4本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子1つ1つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風流全体へ分散されることを望ましい。

【0065】このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間的に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風流中での濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質(加熱処理)が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が免

生しない時間であり、通常2秒以下、好ましくは1秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管102'に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が2秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

【0066】次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部108から導入される冷風によって冷却され、装置隔壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管102'を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアーはさらにバグフィルター112を通過して微粉が除去された後、ブローア113を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン109には冷却水が流れている冷却ジャケットが設けられており、トナー粒子の凝集を防止している。

【0067】その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散温度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

【0068】熱風風量とは、熱風発生装置101により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

【0069】分散風量とは、加圧エアーによって、導入管102'に送り込まれる風量のことである。その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

【0070】分散温度とは、熱処理領域、具体的にはノズル吐出領域でのトナー粒子の分散温度をいう。好適な分散温度はトナー粒子の比重によって異なり、分散温度を各トナー粒子の比重で割った値が、 $50 \sim 300 \text{ g/m}^3$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ g/m}^3$ で処理することが好ましい。

【0071】処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では、中心から外側に向け温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好ましい。装置面からはスタビライザー等により風を安定化層流状態で供給することが好ましい。分子量分布のシャープなバインダー樹脂、例えば重量平均分子量/数平均分子量が $2 \sim 20$ を有するバインダー樹脂を使用しているトナーにおいては、バインダー樹脂のガラス転移点+ $100^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点+ $300^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理することが好ましい。より好ましくはバインダー樹脂のガラス転移点+ $120^\circ\text{C}$ 以上～ガラス転移点+ $250^\circ\text{C}$ のピーク温度範囲で処理する。なお、ピーク温度範囲とはトナーが熱風と接触する領域での最高温度をいう。

【0072】トナー粒子にワックスを添加すると合一粒子が発生しやすくなる。そのため、熱処理前に流動化処理(特に大粒径成分の流動化剤)を多めに設定することが

好ましい。処理時の分散温度を低めに設定する等のチューニングが形状並びに形状のバラツキを抑えた均一なトナー粒子を得る上で重要となる。この操作は分子量分布の比較的広いタイプのバインダー樹脂を使用しているときや、球形状を高めようとして、処理温度を高めに設定するときにより重要となる。

【0073】冷却風温度とは、冷却風導入部108から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移点以下の雰囲気下に戻すことが好ましい。この為、冷却風の温度は、 $25^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $15^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは、 $10^\circ\text{C}$ 以下で冷却する。しかしながら、必要以上に温度を下げる条件によっては結露が発生する可能性があり、逆に副作用が生じるので注意が必要である。かかる瞬間的加熱処理では、次に示す装置内の冷却水による冷却と併せて、バインダー樹脂が溶融状態にある時間が非常に短いため、粒子相互および熱処理装置の器壁への粒子付着がなくなる。この結果、連続性生産時の安定性に優れ、製造装置の清掃頻度も極端に少なくでき、また、収率を高く安定的に制御できる。

【0074】吸引風量はブローア113により処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送する為のエアー量をいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

【0075】冷却水温度とは、サイクロン109、114ならびに導入管102'に設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。冷却水温度は、 $25^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $15^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以下である。

【0076】瞬間的加熱処理を行うに際して、得られるトナーの平均円形度、円形度標準偏差、表面平滑性および付着応力を一層容易に制御するためには、以下の工夫を施すことがより好ましい。

【0077】 $\phi$  熱風風流中に供給するトナー粒子量を一定に制御し、脈動等を生じさせないこと。このためには;

(i) 図1中、115で使用されるテーブルフィーダーおよび振動フィーダー等を複数組み合わせ使用して、定量供給性を高める。テーブルフィーダーおよび振動フィーダーを使用して、精度の高い定量供給を行うことができれば、微粉砕あるいは分級工程を連結し、そのままオンラインで熱処理工程にトナー粒子を供給することも可能となる;

(ii) トナー粒子を圧縮空気で供給後、熱風中に供給する前に、トナー粒子を試料供給室107内で再分散させ、均一性を高める。例えば、二次エアーにより再分散させる。バッファ部を設けてトナー粒子の分散状態を均一化する、または同軸二重管ノズル等で再分散させる等の手段を採用する;

【0078】 $\Phi$  熱風気流中に噴霧供給した際のトナー粒子の分散度を最適化かつ均一に制御すること。このためには;

(i) 熱風気流中の供給は、全周方向から均一に、かつ、高分散状態で投入する。より具体的には分散ノズルから供給する場合には、スタビライザ等を有するノズルを使用し、個々のノズルから分散されるトナー粒子の分散均一性を向上させる;

(ii) 熱風気流中のトナー粒子の分散度を均一化する為、ノズル本数は、前記したように少なくとも3本以上、好ましくは、4本以上とできる限り多くし、かつ、全周方向に対して、対称形で配置する。360度全周領域に設けられたスリット部から均一にトナー粒子を供給してもよい;

【0079】 $\Phi$  すべての粒子に対して、均一な熱エネルギーがかかる様、トナー粒子が処理される領域での熱風の温度分布がなき様制御され、かつ、熱風が層流状態に制御されていること。このためには;

(i) 熱風を供給する熱源の温度バツツキを低減すること;

(ii) 熱風供給前の直管部分をできる限り長くしたりする。または、熱風供給口付近に熱風を安定化させる為のスタビライザを設けることも好ましい。さらに、図1に例示した装置構成は、開放系であり、そのため外気と接する方向に熱風が拡散する傾向にある為、熱風の供給口を必要に応じて絞ってよい;

【0080】 $\Phi$  トナー粒子が熱処理中に均一分散状態が保持できるだけの流動化処理されていること。このためには;

(i) トナー粒子の分散・流動性を確保する為、トナー粒子の粒径の $1/20$ 以下、好ましくは、 $1/50$ 以下の各種有機/無機微粒子を使用することが好ましい。特に、一次粒子の平均径が $20\text{nm}$ 以下(BET比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上)の疎水化処理されてなる無機微粒子(第1無機微粒子)が好ましい。このような第1無機微粒子の材料としては、前述の無機微粒子材料が使用可能であるが、特に疎水性シリカを用いることがより好ましい。添加量についてはトナー粒子 $100$ 重量部に対して、 $0.1\sim5$ 重量部、好ましくは、 $0.5\sim3$ 重量部添加される;

(ii) 分散・流動性を向上させる為の混合処理は、トナー粒子表面に均一かつ強く固定化されない付着した状態で存在することが好ましい;

【0081】 $\Phi$  トナー粒子表面が熱を受けた時点でもトナー粒子表面に各トナー粒子間のスベアス効果も保持でき軟化しない粒子がトナー粒子表面に存在させること。このためには;

(i) 上記 $\Phi$ で示した各種有機/無機微粒子と比較して大きい粒径を有し、かつ、処理温度で軟化しない各種有機/無機微粒子を添加することが好ましい。特に、一次粒子の平均径が $20\sim30\text{nm}$ (BET比表面積が $50$

$\sim100\text{m}^2/\text{g}$ )の疎水化処理されてなる無機微粒子(第2無機微粒子)が好ましい。このような第2無機微粒子の材料としては、前述の無機微粒子材料が使用可能であるが、特に疎水性のシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。トナー粒子表面の本粒子の存在により、熱を受け始めた後においても、トナー粒子表面が完全な樹脂成分のみの表面とはならず、トナー粒子間においてスベアス効果をもたらし、トナー粒子同士の凝集・合一を防止する。さらには、付着応力の低減にも大きく寄与し、トナー凝集を防止する;さらには;

(ii) 第2無機微粒子の添加量はトナー粒子 $100$ 重量部に対して、 $0.2\sim5$ 重量部、好ましくは $0.3\sim3$ 重量部であり、第1無機微粒子との合計量としては $0.3\sim10$ 重量部、好ましくは $0.8\sim6$ 重量部とすることが望ましい。

【0082】 $\Phi$  熱処理品の補収は、熱を発生させないよう制御されてなること。このためには;

(i) 熱処理ならびに冷却されてなる粒子は、配管系(特にアール部分)ならびに通常トナー粒子の捕収で使用されているサイクロンで発生する熱を押さえる為、チラーでの冷却をすることが好ましい。

【0083】 $\Phi$  熱の処理に寄与できる樹脂成分が少なく、また比較的比重の大きいトナーの処理においては、熱処理される空間を円筒状に囲い、実質的に処理される時間を増加させたり、複数回の処理を行うことが好ましい。

【0084】以上のようにして得られる本発明のトナーは、トナー担持体上でのトナー選別(形状粒径等)や感光体カブリを発生させず、長期的に渡って安定した画像を提供することができる。さらに本発明のトナーはトナー形状ならびに表面平滑性が高いため、ストレスに対して強く、後処理剤の埋没およびトナーの割れによる微粉発生が低減できる。これは、近年要求されている低温度着性に対応できる軟化点の低い樹脂を用いても要求性能(品質)に対して向上が図れることを示している。また、プリンタ等の画像形成装置におけるシステムスピードアップ、ライフアップに対してはオペレーティングウィンドウが拡大できる。

【0085】このような本発明のトナーは磁性トナー現像方法を採用した図3に示すタイプの現像装置において有効に用いられ得る。磁性トナー現像方法を実施する現像装置の一例を図3を用いて説明する。図3に示すように、現像剤を搬送させる現像剤搬送部材(511)として複数の $N_1$ 、 $S_1$ 、 $N_2$ 、 $S_2$ を有するマグネットローラー(511a)が内周側に設けられた円筒状の現像スリーブ(511)を用い、この現像スリーブ(511)を現像領域において、像担持体である感光体(501)と適切な間隔(Ds)を介して対向する様にして回転可能に保持されている。

【0086】そして、この現像剤担持体511が像担持体501と対向する現像領域と反対側における装置本体510内に現像剤512を収容させると共にアジテーター513を設け、このアジテーター513を回転させて装置本体510内に収容された現像剤512を上記の現像剤担持体511の表面に供給するようにしている。そして、この現像剤担持体511を回転させ、上記のように表面に供給された現像剤512をこの現像剤担持体511により像担持体501と対向する現像領域に搬送させる途中において、装置本体510内に設けられた規制部材514をこの現像剤担持体511の表面に圧接させ、この現像剤担持体511によって現像領域に搬送される現像剤512の量を規制すると共に、この現像剤担持体511の表面における現像剤512を摩擦帯電させるようにしている。

【0087】そして、このように規制部材514により搬送量が規制された摩擦帯電された現像剤512を上記の現像剤担持体511によって像担持体501と対向する現像領域に搬送し、この現像剤担持体511に電源515から現像バイアス電圧を印加して、現像剤担持体511の表面に静電された現像剤512を像担持体501に形成された静電潜像に供給して現像をおこなうようになっている。

【0088】像担持体501と所要間隔を介して対向する現像剤担持体511の表面に現像剤512を保持させて像担持体と対向する現像領域に薄くと共に、現像剤担持体に交番電圧を印加させて現像を行なう現像装置において、現像剤担持体に印加させる交番電圧のピークピーク値 $V_{pp}$ と、この現像剤担持体における導電性基体と上記の像担持体とが対向する間隔 $D$ とが、 $3kV/mm \leq V_{pp}/D \leq 8kV/mm$ の関係を満たすようにした。

【0089】本発明のトナーは、現像装置が上記のようにトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる1成分現像方式を採用していても、またはキャリアとの摩擦によりトナーの帯電が行われる2成分現像方式を採用していても有効に使用され得る。一般に、トナー粒子にかかるストレスは2成分現像方式より1成分現像方式の方が大きい。ため、1成分現像方式で使用するトナーは、2成分現像方式で使用するトナー以上に耐ストレス性が要求される。また、現像の方法は接触現像、非接触現像いずれの場合にも好適に使用できる。本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 【0090】

【実施例】(ポリエステル系樹脂H(L体)の製造例)温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つコラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2-エビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2-エビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセンル無水

コハク酸、テレフタル酸およびフマル酸を重量比82:77:16:3:2:30に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下に、220℃で攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂H(L体)の軟化点は110℃、ガラス転移点は60℃、酸価は17.5 KOHmg/gであった。

【0091】(ポリエステル系樹脂I(H体)の製造例)スチレンおよび2-エチルヘキシルアクリレートを重量比17:3.2に調整し、重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに滴下ポートに入れた。一方、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つコラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2-エビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2-エビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセンル無水コハク酸、テレフタル酸、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸およびアクリル酸を重量比4:2:1:1:1:11:8:1に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下に、135℃で攪拌しつつ、滴下ポートよりスチレン等を滴下した後、昇温して230℃で反応させた。得られたポリエステル系樹脂I(H体)の軟化点は150℃、ガラス転移点は62℃、酸価は24.5 KOHmg/gであった。

#### 【0092】(トナーの製造例)

製造例 Bk-21~22.

ポリエステル系樹脂H(L体)を40重量部、ポリエステル系樹脂I(H体)を60重量部、ポリエチレンワックス(800P;三井石油化学工業社製;160℃における溶融粘度5400cps;軟化点140℃)2重量部、ポリプロピレンワックス(TS-200;三洋化成工業社製;160℃における溶融粘度120cps;軟化点145℃;酸価3.5 KOHmg/g)2重量部、磁性粒子(マグネタイト;EPT-1000;戸田工業社製)50重量部および負荷電制御剤としてクロム錯体(アゼンシビンラックTRH;保土ヶ谷化学工業社製)2重量部をヘンシェルミキサーで充分混合し、二軸押出混練機で溶融混練後、冷却しその後、ハンマミルで粗粉砕(ジェット粉砕機で微粉砕した後、分散して体積平均粒径 $7.0\mu m$ のトナー粒径Bk-21を得た。

【0093】このトナー粒子(Bk-21)100重量部に対して、疎水性シリカ(TS-500;キャボジル社製)0.6重量部と、疎水性シリカ(AEROSIL 90G(日本アエロジル社製)のヘキサメチレンジシラン処理品;BET比表面積 $65m^2/g$ ;pH6.0、疎水化度96%)(#90 HMD5)1.2重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速40m/sec、60秒間)混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行ない、磁性

トナー粒子(Bk-22)を得た。

【0094】(表面改質処理の条件)(熱処理装置条件1)

現像剤供給部: テーブルフィーダー+振動フィーダー  
分散ノズル: 4本(全周に対して、各90度の対称形配置)

噴出角度: 30度  
熱風風量: 800L/min  
分散風量: 55L/min  
吸引風量: -1200L/min  
分散濃度: 100g/m<sup>3</sup>  
処理温度: 300℃  
滞留時間: 0.5秒  
冷却風温度: 15℃  
冷却水温度: 10℃

【0095】製造例 Bk-23~25

トナーの製造例Bk-22において、熱処理時の処理温度を170、250、350℃に変更する以外は、同様の方法組成により、トナー粒子Bk-23~25を得た。

【0096】製造例 Bk-31

トナーの製造例Bk-24において、熱処理前の流動化処理(前処理)でトナー粒子100重量部に対して疎水性シリカ(TS-500:キャボシル社製)を0.6重量部、疎水性シリカ(AEROSIL 90G(日本アエロジル社製)のヘキサメチレンジシラン処理品; BET比表面積65m<sup>2</sup>/g、pH6.0、疎水化度96%) (#90 HMDs)を0.6重量部に変更する以外は、同様の方法組成により、トナー粒子Bk-31を得た。

【0097】製造例 Bk-32

このトナー粒子(Bk-31)に、熱処理後の流動化処理(後処理)で疎水性シリカ(TS-500:キャボシル社製)0.5重量%とチタン酸ストロンチウム(平均一次粒径350nm、BET比表面積9m<sup>2</sup>/g)0.5重量%を添加混合してトナー粒子Bk-32を得た。

【0098】製造例 Bk-26

トナー粒子(Bk-21)100重量部に対して、疎水性シリカ(RX200:日本アエロジル社製; BET比表面積140m<sup>2</sup>/g、pH7.0)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで(周速40m/sec、180秒間)混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行い、磁性トナー粒子(Bk-26)を得た。

【0099】(表面改質処理の条件)(熱処理装置条件2)

現像剤供給部: テーブルフィーダー  
分散ノズル: 2本(全周に対して、対称形配置)  
噴出角度: 45度  
熱風風量: 620L/min  
分散風量: 68L/min

吸引風量: -900L/min

分散濃度: 150g/m<sup>3</sup>

処理温度: 300℃

滞留時間: 0.5秒

冷却風温度: 30℃

冷却水温度: 20℃

【0100】製造例 Bk-27~29

トナーの製造例Bk-26において、熱処理時の処理温度を170、250、350℃に変更する以外は、同様の方法組成により、トナー粒子Bk-27~29を得た。

【0101】製造例 Bk-33

トナーの製造例Bk-29において、熱処理前の流動化処理(前処理)で疎水性シリカ(RX200:日本アエロジル社製; BET比表面積140m<sup>2</sup>/g、pH7.0)を2.0重量部添加する以外は同様の組成・方法でそれぞれトナーBk-33を得た。

【0102】製造例 Bk-30

スチレン60重量部、n-ブチルメタクリレート35重量部、メタクリル酸5重量部、2-2アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5重量部、低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成工業社製)3重量部、磁性粒子(フェライト粒子; MFP-2:TDK社製)35重量部およびバクテリウム錯体(アイゼンズビロンブラックTRH:保土ケ谷化学工業社製)をサンドスターラーにより混合して重合組成物を調整した。この重合組成物を濃度3重量%のアラビアゴム水溶液中で攪拌機Tオートホミキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数5000rpmで攪拌しながら、60℃で6時間重合反応させ、平均粒径6.8μmの球状粒子を得た。球状粒子の選別/水洗を3回繰り返した後、選別物を35℃、30%RHの環境下に乾燥し、トナー粒子Bk-30を得た。

【0103】なお、トナー粒子Bk-1~20は欠番とした。

【0104】以上のようにして得られたトナーについて、前処理条件(無機微粒子種およびその添加量(重量部))、熱処理装置条件(熱処理温度(℃)、後処理条件(無機微粒子種およびその添加量(重量部))、トナー体積平均粒径(D<sub>v</sub>)(μm)、体積平均粒径の2倍以上の粒子の含有割合(>2D<sub>v</sub>(wt%))、体積平均粒径の1/3以下の粒子の含有割合(<D<sub>v</sub>/3(個数%))、平均円形度、円形度標準偏差(SD)、トナー表面形状性(D/d50)、真密度(ρ)、BET比表面積(S)(m<sup>2</sup>/g)、付着応力(g/cm<sup>2</sup>)を表1~2にまとめた。

【0105】なお平均粒径、その分布については、コールタルチサイザーI I(コールタカウツ社製)を用い、アバチャーチューブ径50μmで測定することにより求めた。

【0106】平均円形度、SD値については、フロー式粒子像分析装置(FPIA-2000:東亞医用電子社製)を用いて水分散系で測定した。

【0107】システム速度200mm/secに改造した図3の構成を有する複写機(Di33:ミノルタ社製)に上記トナーを搭載し、各種評価を行った。評価方法を以下に示す。なお、上記のトナーを使用するに際しては、トナー粒子Bk-32を除いて、後処理として疎水性シリカ(R974:キャボシル社製、BET比表面積200m<sup>2</sup>/g、0.5重量部とチタン酸ストロンチウム(平均一次粒径350nm、BET比表面積9m<sup>2</sup>/g)0.5重量部を添加混合して使用した。

【0108】粒径選別は、B/W比30%の画像をN/N環境(23℃、50%RH)下で複写し、10枚複写後(初期)および5000枚複写後(耐久後)においてスリーブ上に形成されたトナー薄層を吸い取り、トナーの個数基準粒度分布をコールタマルチサイザ(コールカウンタ社製)により測定することによって、スリーブ上に形成されたトナー薄層に占める粒径5μm以下のトナー粒子の割合(個数%)を求めた。ランク付けは以下にしたがった。

○:粒径5μm以下のトナー粒子の割合は25個数%以下であった;

△:粒径5μm以下のトナー粒子の割合は25個数%を越え、35個数%以下であった;

×:粒径5μm以下のトナー粒子の割合は35個数%を

越えていた。

【0109】感光体(P/C)カブリは、B/W比30%の文字パターンをH/H環境(30℃、85%RH)下およびL/L環境(10℃、15%RH)下において複写し、10枚複写後(初期)に白紙を複写した際、途中で停止させた時の感光体表面を目視で観察することによって評価した。また、N/N環境(23℃、50%RH)下で3万枚複写した後(耐久後)の評価も同様におこなった。ランク付けは以下にしたがった。

○:感光体表面にカブリは発生していなかった;

△:感光体表面にカブリが若干発生していたが、実用上問題なかった;

×:感光体表面にカブリがひどく発生しており、実用上問題があった。

【0110】薄層状態は、B/W比30%の画像をN/N環境(23℃、50%RH)下で複写し、5000枚複写後(耐久後)においてスリーブ上に形成されたトナー薄層を目視により観察することによって評価した。ランク付けは以下にしたがった。

○:均一でムラのない薄層が形成されていた;

△:若干ムラはあるが、実用上問題ない;

×:ムラが生じていた。

【0111】以上の評価結果を、トナー物性値および製造条件とともにまとめて以下の表1~2に示す。

【表1】

5μm以下のトナー粒子の割合は0.1%未満										
	磁性 トナー	前処理 TS500/R90 HMDS	装置 条件	熱処理温度 300℃ 5分	後処理 R974/ P32	円形度		Dv (μm)	>20 (重量%)	<0/3 (個数%)
						平均	標準			
						円形度	偏差SD			
実施例1	Bk-22	0.6/1.2	1	300	0.5/0.5	0.976	0.035	7.1	0.1	3.8
実施例2	Bk-24	0.6/1.2	1	250	0.5/0.5	0.955	0.039	7.2	0.1	3.8
実施例3	Bk-25	0.6/1.2	1	350	0.5/0.5	0.986	0.029	7.3	0.1	2.8
実施例4	Bk-31	0.6/0.6	1	250	0.5/0.5	0.954	0.025	7.2	0.1	3.8
実施例5	Bk-32	0.6/0.6	1	250	TS500/P32 0.5/0.5	0.954	0.025	7.2	0.1	3.8
比較例1	Bk-21	-	-	-	0.5/0.5	0.934	0.045	7.0	0.1	4.6
比較例2	Bk-23	0.6/1.2	1	170	0.5/0.5	0.938	0.042	7.1	0.1	4.4
比較例3	Bk-26	RX200-1.0	2	300	0.5/0.5	0.939	0.049	7.8	1.1	3.6
比較例4	Bk-27	RX200-1.0	2	170	0.5/0.5	0.936	0.050	7.3	0.2	4.4
比較例5	Bk-28	RX200-1.0	2	250	0.5/0.5	0.950	0.047	7.5	0.7	3.7
比較例6	Bk-29	RX200-1.0	2	350	0.5/0.5	0.927	0.055	9.3	4.1	2.6
比較例7	Bk-30	懸濁混合			0.5/0.5	0.986	0.038	6.8	0.5	4.2
比較例8	Bk-33	RX200-2.0	2	350	0.5/0.5	0.931	0.051	9.1	3.8	2.9

【0112】

【表2】

	磁性 トナー	比表面積	$\rho$	D/d50	付着 応力	粒径選別		P/Cカブリ				薄層状態
						N/N	H/H	L/L	N/N	N/N	N/N	N/N
						初期	耐久後	初期	初期	耐久後	耐久後	
実施例1	Bk-22	1.41	1.9	0.32	4.8	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	Bk-24	1.68	1.9	0.26	5.3	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	Bk-25	1.16	1.9	0.37	4.6	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	Bk-31	1.10	1.9	0.26	5.7	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	Bk-32	1.97	1.9	0.22	5.6	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	Bk-21	3.11	1.9	0.15	13.6	○	×	○	○	×	×	×
比較例2	Bk-23	2.37	1.9	0.19	11.8	○	×	○	○	×	×	×
比較例3	Bk-26	1.50	1.9	0.27	8.9	×	×	×	△	×	×	×
比較例4	Bk-27	2.65	1.9	0.16	11.8	×	×	○	○	×	×	×
比較例5	Bk-28	1.15	1.9	0.24	10.1	×	×	△	○	×	×	×
比較例6	Bk-29	1.22	1.9	0.28	8.3	×	×	×	△	×	×	×
比較例7	Bk-30	3.04	1.7	0.17	9.1	△	×	○	○	×	×	×
比較例8	Bk-33	1.20	1.9	0.29	8.1	×	×	×	△	×	×	×

## 【0113】

【発明の効果】本発明により、低速領域だけでなく、高速領域においても、選択現像や感光体カブリが起こらず、薄層形成が良好に行われ得る、耐久性に優れた静電潜像現像用磁性トナーを提供することができる。本発明のトナーにおいては、良好なトナーの流動性が確保され、薄層形成能が向上することから、カブリやフィルミング等の画像ノイズのない良好な画像を提供することができ、画像形成の高速化にも容易に対応することができる。また、帯電の立ち上がり特性が向上し、帯電量分布のシャープ化が達成できることから、帯電不良によるカブリ等のノイズも少なく、画像品位の向上が図れる。さらには、選択現像等の現象(特定の粒径・帯電量のトナーから先に消費されていく現象)等が発生せず、耐刷時においても安定的なトナー品質が確保できる。また、本発明によってなるトナーを用いば、移動性(現像性、

転写性)等の効率上がる為、マシンの設定条件のウィンドウが広がる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図を示す。

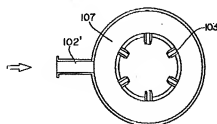
【図2】 図1の装置における試料噴射室の概略水平断面図を示す。

【図3】 磁性トナー現像方法を実施する現像装置の概略構成図を示す。

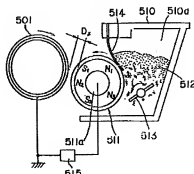
## 【符号の説明】

101：熱風発生装置、102、102'、102"：導入管、103：試料噴射ノズル、104：定量供給器、105：トナー粒子、106：熱風噴射ノズル、107：噴射室、108：冷却風導入部、109：サイクロン、111：製品タンク、112：バグフィルター、113：ブローア。

【図2】

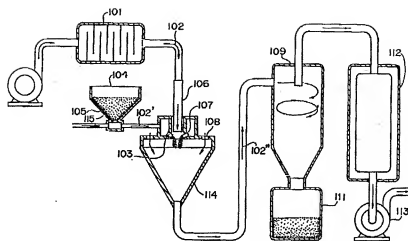


【図3】





【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安野 政裕  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 筒井 主税  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 福田 洋幸  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内